

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JPAB

CLIPPEDIMAGE= JP359100170A

PUB-NO: JP359100170A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59100170 A

TITLE: FILM-FORMING MATERIAL COMPOSITION

PUBN-DATE: June 9, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHIMIZU, CHIYUKI

NAKANO, EIKI

OKANDA, YUJI

INT-CL_(IPC): C09D003/82; C09D005/00 ; C08L083/08

US-CL-CURRENT: 524/588

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a film-forming material compsn. which gives a colored film having excellent dust-proofness, etc., by mixing an organosilicon compd. having organoaminoxyl groups, a polyorganosiloxane, a color pigment, a solvent and fumed silica.

CONSTITUTION: 100pts.wt. organosilicon compd. (A) having organoaminoxyl groups, 10~100pts.wt. mixture (B) consisting of a polyorganosiloxane composed of SiO₂ units and units of the formula (wherein R¹ is a hydrocarbon group) and a silanol group-terminated polydiorganosiloxane, 5~500pts.wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A and B) color pigment (C), 20~500pts. wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A, B and C) solvent mixture (D) consisting of a volatile organosilicon compd. and a hydrocarbon solvent, and at least one pt.wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A, B, C and D) fumed silica (E) having the surface treated with an organosilicon compd., are mixed together to obtain the desired film-forming material compsn.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

FILM-FORMING MATERIAL COMPOSITION

Patent Number: JP59100170
Publication date: 1984-06-09
Inventor(s): SHIMIZU CHIYUKI; others: 02
Applicant(s):: TOUSHIBA SILICONE KK
Requested Patent: JP59100170
Application Number: JP19820208418 19821130
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D3/82 ; C09D5/00
EC Classification:
Equivalents: JP1024423B, JP1539853C

Abstract

PURPOSE: To provide a film-forming material compsn. which gives a colored film having excellent dust-proofness, etc., by mixing an organosilicon compd. having organoaminoxy groups, a polyorganosiloxane, a color pigment, a solvent and fumed silica.
CONSTITUTION: 100pts.wt. organosilicon compd. (A) having organoaminoxy groups, 10-100pts.wt. mixture (B) consisting of a polyorganosiloxane composed of SiO₂ units and units of the formula (wherein R<1> is a hydrocarbon group) and a silanol group-terminated polydiorganosiloxane, 5-500pts.wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A and B) color pigment (C), 20-500pts. wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A, B and C) solvent mixture (D) consisting of a volatile organosilicon compd. and a hydrocarbon solvent, and at least one pt.wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A, B, C and D) fumed silica (E) having the surface treated with an organosilicon compd., are mixed together to obtain the desired film-forming material compsn.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—100170

⑪ Int. Cl.³
C 09 D 3/82
5/00
C 08 L 83/08

識別記号

庁内整理番号
6516—4J
6516—4J
7016—4J

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 塗膜形成材組成物

太田市西新町46—7

⑯ 特 願 昭57—208418

⑮ 発 明 者 大神田裕司

太田市牛沢887—35

⑰ 出 願 昭57(1982)11月30日

⑯ 出 願 人 東芝シリコン株式会社

⑱ 発 明 者 清水千之

東京都港区六本木6丁目2番31

太田市宝町126—1

号

⑲ 発 明 者 仲野栄樹

⑰ 代 理 人 弁理士 津国肇

明 細 書

1 発明の名称

塗膜形成材組成物

2 特許請求の範囲

(i) (A)分子中に平均2個を超える数のオルガノアミノキシ基を有する有機ケイ素化合物 100重量部；

(B) a) SiO_2 単位と次式；

(式中、 R^1 は同一又は異なる1個の置換もしくは非置換炭化水素基を表わす)

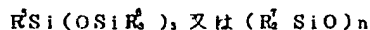
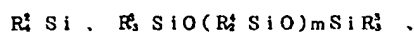
で示される単位とから成り、 R^1SiO_2 単位が SiO_2 単位1モルに対し0.4～1.0モル存在し、ケイ素原子1個あたりに0.0004～1個の水酸基が結合したポリオルガノシロキサン 100重量部と

b) 25℃における粘度が30～2000,000 cSt のシラノール基末端ポリオルガノシロキサン 10～1,000重量部との混合物又はこれらの縮合反応生成物 10～1,000重量

部 (A) 100重量部に対して)；

(C) (A)と(B)の合計量 100重量部に対して5～500重量部の着色顔料；

(D) i) 次式；



(式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^7$ は、各々、同一でも異なつていてもよく、水素原子又はアルキル基を表わし； m は0又は正の整数、 n は3以上の整数を表わす)

で示され、常圧下の沸点が70～250℃の範囲である揮発性有機ケイ素化合物と

ロ)炭化水素系溶媒

とから成り、i)とロ)の合計量が(A)～(C)の合計量 100重量部に対して20～500重量部であり、i)の量が(A)、i)及びロ)の合計量の5重量部以上である混合溶媒；並びに

(四) (A)～(D)の合計量 100重量部に対して0.1重量部以上であり、かつ(A)と(B)との合計量

- 100重量部に対して30重量部以下であつて、有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカ、
- から成ることを特徴とする塗膜形成材組成物。
- (2) (A)の化合物が分子中に平均2.5個を有する有機ケイ素化合物である特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。
- (3) (A)のオルガノアミノキシ基に結合せる有機基がエチル基である特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。
- (4) R¹がメチル基である特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。
- (5) (B)の化合物の25℃における粘度が1000~200,000 cStである特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。
- (6) (B)の化合物のケイ素原子に結合せる有機基がメチル基である特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。
- (7) (D)の化合物のR²~R⁴がすべてメチル基で

ある特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。

- (8) (D)の揮発性有機ケイ素化合物がオクタメチルシクロテトラシロキサンである特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。
- (9) 炭化水素系溶媒がトルエンおよびキシレンから選ばれる芳香族炭化水素である特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。
- (10) (E)の煙霧質シリカがヘキサメチルジシラザンで表面処理された煙霧質シリカである特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。
- (11) (E)の煙霧質シリカがオクタメチルシクロテトラシロキサンで表面処理された煙霧質シリカである特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。
- (12) (E)の煙霧質シリカがポリジメチルシロキサンで表面処理された煙霧質シリカである特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、塗膜形成材組成物に関し、更に詳しく

くは、シリコーン弾性体表面に、防塵性にすぐれた着色皮膜を形成し得る塗膜形成材組成物に関する。

室温で硬化してゴム状弾性体となるポリオルガノシロキサン組成物としては、各種のものが知られている。

たとえば、両末端がシラノール基で閉塞されたポリジオルガノシロキサンに、ケイ素原子に結合せるアセトキシ基、アルコキシ基、ジアルキルケトキシム基、ジアルキルアミノ基、ジアルキルアミノキシ基、N-メチルアミド基などの加水分解し得る基をもつ有機ケイ素化合物を架橋剤として用いたポリオルガノシロキサン組成物は、広く建築業、自動車、電気機器その他の工業に用いられている。

建築業界においては、この組成物はシリコーンシーリング材と総称され、コンクリートやアルミ板などの建築物壁材の空隙の防水シール、サッシへのガラスの固定、ガラス同士の接合などに多用されている。シリコーンシーリング材は、特に耐

候性、耐久性、耐熱性及び耐寒性にすぐれ、温度による物性の変化が少なく、オゾンや紫外線により劣化せず、また施工時の作業性も良いことから、高層建築その他に、需要がますます拡大している。また、屋根や壁面にこの種の架橋機構のポリオルガノシロキサンを塗布し、防水性と耐候性にすぐれたシリコーン弾性体層を形成することにより、コーティング材として用いることも近年始められている。

これら建築用のコーティング材にあつては、前述の諸特性の他に、建築物のデザインに合わせて任意の色調に着色されることが可能でなければならず、また長期にわたつて変色や汚損発生のないことが要求されている。

しかしながら、一般的にはシリコーン弾性体は、前述のようなすぐれた諸特性を持つ反面、主成分であるポリジオルガノシロキサンが誘電体であるために埃を吸いよせやすく、また架橋にあずからないポリシロキサンが弾性体の内部より表面に遷出して埃を覆いこれを撥水性にするため、埃が雨

水によつて洗ひ落とされず、著るしく汚損が進行するという欠点を有している。また、物理的性質や作製性を付与することを目的として、各種無機粉体を充填材として用いている関係から、必ずしも任意の色調に着色することが可能ではなかつた。

このような汚損を防止することを目的として、先に本発明者らは、オルガノアミノキシ基を含有する有機ケイ素化合物および SiO_2 単位と R_3SiO_2 単位とから成るベンゼン可溶性ポリオルガノシロキサンとシラノール基末端封鎖ポリシオルガノシロキサンとの混合物または縮合反応生成物とを、揮発性有機ケイ素化合物と炭化水素系溶媒に溶解せしめて塗膜形成材を得、これをシリコン弾性体に塗布することによつて、その表面に防塵性にすぐれた透明塗膜を形成し得ることを見出した(特開昭57-162763号)。本発明者らはさらに、塗膜を着色することを目的として、このものに着色顔料を分散させることを試みた。しかしながら顔料を加えた塗膜形成材は塗布時の顔料分離が著るしいため均一な塗膜が形成され得ず、

満足する結果が得られなかつた。

本発明は、上記した欠点のない塗膜形成材組成物の提供を目的とする。本発明者らは、上記した顔料の分離を防止し、色むらのない均一な塗膜を形成する方法を鋭意検討した結果、オルガノアミノキシ基を含有する有機ケイ素化合物、 SiO_2 単位と R_3SiO_2 単位とから成るポリオルガノシロキサンとシラノール基末端封鎖ポリシオルガノシロキサンとの混合物または縮合反応生成物、揮発性有機ケイ素化合物と炭化水素系溶媒との混合溶媒、および着色顔料とから成る塗膜形成材に、さらに有機ケイ素化合物で表面処理された無機質シリカを加えることにより目的が達成され得ることを見出し、本発明を完成させるに至つた。

すなわち、本発明の塗膜形成材組成物は、

(A) 分子中に平均2個を超える数のオルガノアミノキシ基を有する有機ケイ素化合物 100重量部；

(B) a) SiO_2 単位と次式：



(式中、Rは同一又は異なる1個の置換もしくは

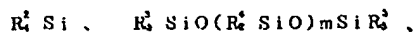
は非置換炭化水素基を表わす)

で示される単位とから成り、 R_3SiO_2 単位が SiO_2 単位1モルに対し0.4~1.0モル存在し、ケイ素原子1個あたりに0.0004~1個の水酸基が結合したポリオルガノシロキサン100重量部と

b) 25℃における粘度が30~2,000,000cStのシラノール基末端封鎖ポリシオルガノシロキサン10~1,000重量部との混合物又はこれらの縮合反応生成物10~1,000重量部(A)100重量部に対して)；

(C) (A)と(B)の合計量100重量部に対して5~500重量部の着色顔料；

(D) 1)次式：



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々、同一でも異なつていてもよく、水素原子又はアルキル基を表わし；mは0又は正の整数、nは3以上の整数を表わす)

で示され、常圧下の沸点が70~250℃の範囲である揮発性有機ケイ素化合物と

ロ)炭化水素系溶媒

とから成り、1)とロ)の合計量が(A)~(C)の合計量100重量部に対して20~500重量部であり、1)の量が(A)、1)及びロ)の合計量の5重量部以上である混合溶媒；並びに

四) (A)~(D)の合計量100重量部に対して0.1重量部以上であり、かつ(A)と(B)との合計量100重量部に対して30重量部以下であつて、有機ケイ素化合物で表面処理された無機質シリカからなることを特徴とする。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

(A)のアミノキシ基含有有機ケイ素化合物には、シラン誘導体及び鎖状、環状ないし分枝状のシロキサン誘導体が含まれる。ケイ素原子に結合する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基のようなアルキル基、フェニル基のようなアール基などが例示される。また、1分子中に平均2個を超える数のオルガノ

縮合反応を起こすこと、中間体が工業的に容易に得られること、および建築物の目地のシーリング材や表面のコーティング材に防埃性の皮膜を形成する際、加熱しにくい場所において、常温で速やかに硬化し、かつ耐紫外線を兼ね備えていることから、そのすべてがメチル基であることが好ましい。しかし、用途や要求される性質によつては、20モル当りまでの範囲内でフェニル基を、10モル当りまでの範囲内でビニル基を導入してもよい。

a)のポリオルガノシロキサンとb)のシラノール末端ポリシロルガノシロキサンとは単なる混合物の状態で使用してもよく、またあらかじめ共縮合させて使用してもよい。共縮合させる場合は、両者を混合して好ましくはカセイカリ、カセイソーダまたは有機過酸化物の存在下に加熱することによつて行われる。a)のポリオルガノシロキサンは通常、樹型分30～60重量部の炭化水素溶液として得られるが、さらに必要に応じて溶剤を追加し、ついでb)のシラノール末端ポリシロルガノシロキサンを加え、この混合系を加熱することによ

つても得られる。用いられる溶剤は炭化水素系溶剤が適しており、特にトルエンまたはキシレンが好ましい。加熱温度は80～150℃の間が好適であり、特に、加えられた溶剤の還流温度を利用することが、温度制御上で有利である。この縮合反応は完結に至るまで続行してもよく、また部分縮合の状態で停止させてもよい。

a)成分とb)成分との配合比は、a)100重量部に対し、b)10～1,000重量部、好ましくは20～500重量部である。その理由は、b)の量が1,000重量部より多いと必要とされる防埃効果が得られず、10重量部より少ないと皮膜の柔軟性や強靱性が低下するからである。

(A)に対する(B)の量は、(A)100重量部に対して(B)10～1,000重量部、好ましくは25～500重量部である。その理由は、(B)の量が1,000重量部より多いと所望の防埃効果が得られず、10重量部より少ないと皮膜の柔軟性や強靱性が低下するからである。

本発明で用いられる(C)の着色顔料は、塗膜に目

的の色調を付与するための成分であり、無機顔料および有機顔料のいずれから選択してもよい。無機顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック、チタン黄、クロム緑、ベンガラ、群青などがあげられる。また有機顔料としては、パーマネントイエロー、トルイジンレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどがあげられる。これら着色顔料の配合量は、(A)と(B)の合計量100重量部に対して5～500重量部の範囲である。その理由は、(C)の量が5重量部より少ないと塗膜の隠蔽力が不足し、逆に500重量部より多いと塗膜の柔軟性や強靱性が低下する他、シリコーン弾性体に対する浸透性が低下するからである。

本発明で用いられる(D)の揮発溶媒は、(1)の揮発性有機ケイ素化合物と(2)の炭化水素系溶媒から成り、組成物のシリコーン弾性体の表面への濡れ性を与え、均一に塗布するために必要である。

(1)の揮発性有機ケイ素化合物は、不安定な基を含まないシランまたはシロキサンであり、適度の揮発性をもつこと、換言すれば沸点が70～250

℃の範囲にあることが必要である。沸点が70℃より低いと塗布の際に早期に揮散して有効に作用せず、250℃より高いと乾燥性が悪くなり、皮膜の形成が遅くなる。具体的には、トリエチルシラン、ジメチルジエチルシラン、トリメチルプロピルシランのようなシラン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルトetraシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサンのような鎖状シロキサン、3-トリメチルシロキシ-1,1,1,3,7,7,7-ヘプタメチルトリシロキサンのような分枝状シロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、1-エチル-3,3,5,5,7,7-ヘキサメチルシクロテトラシロキサンのような環状シロキサンが列示される。このうち、合成の容易なことから、メチル系シロキサンが好ましく、適度の揮発性との兼ね合いからは、オクタメチルシクロテトラシロキサンが更に好ましい。

(1)の量は(A)と(1)と(2)の合計量に対して5重量部

以上、好ましくは10重量部以上である。(イ)の量が5重量部より少ないとシリコーン弾性体表面に対して良好な濡れ性が得られず、はじきや塗りむらを生じて均一な塗膜が形成されない。

(ロ)の炭化水素系溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、ガソリンなどが例示される。これらのうち、適度の揮発性、(ハ)の縮合反応生成物との溶解性、および扱いやすさから、トルエンまたはキシレンが好ましい。

(ハ)の量は、(イ)～(ロ)の合計量100重量部に対し、20～500重量部の範囲である。(ハ)の量が20重量部より少ないと、塗膜形成材が高粘度となつて作業効率が低下する他、形成される塗膜が厚いためその下層のシリコーン弾性体の特性が満足に発揮されない。逆に500重量部より多いと、1回の塗布で形成される膜厚が薄く、十分な隠蔽力と防塵効果が得られないため何度も塗り重ねる必要が生じ、作業効率が低下する。

本発明で使用される(ハ)の無機質シリカは、(A)成

分および(ロ)を分散させた成分と、(A)成分との2成分に分けて保存され、使用前に両者が混合されて使用に供される。(ロ)および(ハ)に(イ)および(ロ)を分散させるに際しては、三本ロール、ボールミル、サンドミル、アトライターなどの装置を使用することが有利である。また塗布作業は、刷毛塗り、ロールコート、スプレーなど任意の方法で行なわれる。

本発明の塗膜形成材組成物によれば、顔料分離防止剤としての有機ケイ素化合物処理無機質シリカと着色顔料の他には充填材を含有しないため、鮮やかな発色が可能となる。また、塗布時の顔料分離がなく、低粘度でかつチクソトロピック性を有しシリコーン弾性体に対する濡れ性が良好であることから、色むらのない均一な塗膜をシリコーン弾性体表面に形成することが出来、しかも塗布作業性が良好である。更に、形成された塗膜は防塵性にすぐれ、耐候性に富んでいるため、長期にわたって初期の色調と美観を保持することが出来る。したがって本発明による塗膜形成材用組成物は、建築物外壁面に使用されるシリコーン弾性コ

分と併用することによつて顕著なチクソトロピック性を発揮し、それによつて塗布時の顔料分離やダレの発生を防止して、色むらのない均一な塗膜形成を可能ならしめる成分である。

(イ)の無機質シリカとしては、ヘキサメチルジシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ポリジメチルシロキサン等の有機ケイ素化合物で表面処理された無機質シリカが例示される。非表面処理の無機質シリカや、有機ケイ素化合物以外の物質で表面処理されたものは、目的とする効果が充分発現されない他、塗膜に脆性が発現されず、また防塵効果を低下させるため不適当である。(ロ)の量は、(イ)～(ハ)の合計量100重量部に対し0.1重量部以上であり、かつ(イ)と(ロ)の合計量100重量部に対し30重量部以下である。(ロ)の量がこれより少ないとチクソトロピック性の発現が不完全となるため、顔料分離やダレ発生の防止効果が発揮されず、逆にこれより多いと形成される塗膜の柔軟性や強靱性が損なわれる。

本発明の塗膜形成材は、通常(イ)および(ロ)に(ハ)お

よび(ロ)を分散させた成分と、(A)成分との2成分に分けて保存され、使用前に両者が混合されて使用に供される。(ロ)および(ハ)に(イ)および(ロ)を分散させるに際しては、三本ロール、ボールミル、サンドミル、アトライターなどの装置を使用することが有利である。また塗布作業は、刷毛塗り、ロールコート、スプレーなど任意の方法で行なわれる。

以下、調製例および実施例により本発明を説明する。実施例中、部はすべて重量部を示す。なお、以下簡略化のために次の略号を用いる。

(略号)

M: Me_3SiO_4 単位 (1官能性メチルシロキシ単位)

D: Me_2SiO 単位 (2官能性メチルシロキシ単位)

Q: SiO_2 単位 (4官能性メチルシロキシ単位)

また、ベンゼン可溶性ポリオルガノシロキサンを以下の略号で表わす。

- S-1 Q単位とM単位から成り、Q単位1モルに対するM単位の割合が0.65モルであつて、水酸基がケイ素原子に結合している樹脂状共重合体の50wt%トルエン溶液。
- S-2 Q単位とM単位から成り、Q単位1モルに対するM単位の割合が0.53モルであつて、水酸基がケイ素原子に結合している樹脂状共重合体の50wt%トルエン溶液。

調製例1 (ロ)の調製)

200部のS-1と、25℃で100,000cStの粘度を有するシラノール末端ポリシメチルシロキサン100部とを混合し、カセイソーダ0.005部を添加した。トルエンの還流下に、粘度が100,000cStになるまで攪拌加熱した。ついで常法により中和、ろ過した後、固型分が50%になるまでトルエンを追加して縮合生成物(以下、B-1と記す)を得た。

調製例2(Ⅷ)の調製

200部のS-2と、25℃で約50,000cStの粘度を有するシラノール末端ポリシメチルシロキサン100部とを、調製例1と同様の方法によつて処理し、固型分50%の縮合生成物B-2を得た。

調製例3(試験体の調製)

25℃における粘度が20,000cStのシラノール末端封鎖ポリシメチルシロキサン100部、オクタメチルシクロテトラシロキサンで表面処理した煙燻質シリカ10部、重質炭酸カルシウム微粉末100部および酸化チタン10部をニーダー

で混合してベースコンパウンドを得た。これにジブチルスズジラウレート0.25部、およびメチルトリス(ブタノンオキシム)シラン4部を順次添加し、湿気を遮断した状態下で混合した。これにクロシン100部を加えて溶解せしめ、得られた混合物を200mm×200mm、2mm厚の軟鋼板上に塗料刷毛を用いて塗布し、試験体(以下、T-1と記す)を得た。常温で7日間養生した後、シリコン弾性体の膜厚を測定したところ、約0.5mm厚であつた。

調製例4(試験体の調製)

25℃における粘度が5,000cStのシラノール末端ポリシメチルシロキサン100部に、重質炭酸カルシウム微粉末65部および酸化チタン10部をニーダーで混合してベースコンパウンドを得た。これに93重量%の $\begin{array}{c} \text{[MeBuSiO]}_x\text{[MeSiO]}_y \\ | \\ \text{ONeEt}_3 \end{array}$ と7重量%の $\begin{array}{c} \text{[MeBuSiO]}_x\text{[MeSiO]}_y \\ | \\ \text{ONeEt}_3 \end{array}$ から成る架橋剤混合物3.0部を混合した。さらに、クロシン100

部を加えて液状とし、これを300mm×300mm厚さ5mmのスレート板に塗料刷毛を用いて塗布して試験体(T-2)を得た。

調製例5(Ⅸ)の調製

クロシン100部に、ヘキサメチルジシラザンで表面処理した煙燻質シリカ20部を加え、サンドミルを用いて均一に分散させた。以下これをE-1と記す。

調製例6(Ⅹ)の調製

クロシン100部に、オクタメチルシクロテトラシロキサンで表面処理した煙燻質シリカ20部を加え、サンドミルを用いて均一に分散させた。以下これをE-2と記す。

調製例7(Ⅺ)の調製

クロシン100部に、ポリシメチルシロキサンで表面処理した煙燻質シリカ20部を加え、サンドミルを用いて均一に分散させた。以下これをE-3と記す。

調製例8(Ⅻ)の調製

クロシン100部に、非処理の煙燻質シリカ20

部を加え、サンドミルを用いて均一に分散させた。以下これをE-4と記す。

実施例1

B-1 100部に、ルチル型酸化チタン50部、チタン黄5部およびカーボンブラック0.01部を加え、ボールミルを用いて均一に分散させた。ついでこれに、調製例5のE-1、調製例6のE-2、また調製例7のE-3は調製例8のE-4と、第1表に示す揮発性有機ケイ素化合物と、炭化水素系溶剤とアミノキシ基含有シロキサンとを加えて試料11~17を得た。

これら試料を調合から15分後に、B型回転粘度計にて粘度を測定した。しかる後、ドクターブレードを用いて、軟鋼板上に0.1、0.2および0.3mm厚塗布し、直ちに板を垂直に保持しダレの有無を観察した。次いで試料11~17を、調製例3で作成した試験体(T-1)のシリコン弾性体表面に塗布してシリコン弾性体に対する濡れ性、顔料分離および飽の有無を確認した。その後屋外に曝露し、汚損の損度を観察した。それらの結果

を第1表に併記した。

なお、試料17は無機質シリカを含有しない比較例、試料14は無機質シリカが有機ケイ素化合物で処理されていない比較例、試料16は揮発性シロキサンを添加しない比較例であり、塗膜形成材を塗布しない試験体も比較例として曝露した。また屋外曝露後の汚損の程度は、試料表面の明度をマンセル表記法に従った明度値で表わした。なお、表中の組成を示す数値は重量部を表わす(第2～4表において同じ)。

第 1 表

試 料 番 号		11	12	13	14 (比較例)	15	16 (比較例)	17 (比較例)	塗布せず (比較例)
E-1		12.5	—	—	—	—	—	—	—
E-2		—	12.5	—	—	12.5	12.5	—	—
E-3		—	—	12.5	—	—	—	—	—
E-4		—	—	—	12.5	—	—	—	—
MDM		—	—	—	—	100	—	—	—
D ₄		100	100	100	80	—	—	75	—
キシレン		—	—	—	—	—	80	—	—
$\begin{array}{c} \text{[Me}_2\text{SiO]}_x\text{[MeSiO]}_y \\ \\ \text{ONeEt}_2 \end{array}$		25	25	25	25	25	25	25	—
試料粘度 cP		227	275	232	255	244	260	237	—
ダレの有無	0.1 mm	無	無	無	有	無	無	有	—
	0.2 mm	無	無	無	有	無	無	有	—
	0.3 mm	無	無	無	有	無	無	有	—
濡れ性		良好	良好	良好	良好	良好	塗りむらあり	良好	—
顔料分離の有無		無	無	無	有	無	無	大	—
塗の有無		有	有	有	無	有	有	有	—
汚損状況 (明度値)	屋外曝露前	9.0	9.0	9.0	8.5*1)	9.0	*2)	8.5*1)	9.5
	屋外曝露6カ月	8.5	8.5	8.5	7.0	8.5	*2)	8.0	4.0
	・ 12カ月	8.5	8.5	8.5	5.5	8.5	*2)	6.0	4.0

注 * 1) 顔料分離のため色むら有り

注 * 2) 塗りむらが著しく外観不良

実施例 2

B-2: 100部に、ルチル型酸化チタン50部、パーマネントイエロー3部、ベンガラ0.1部、カーボンブラック0.01部を加え、ボールミルを用いて均一に分散させた。これを用いて実施例1と同様に試験を行なった。それらの結果を第2表に併記した。

なお塗膜形成材を塗布するための試験体は、調製例4で作成した試験体T-2を使用した。また、試料23は無機質シリカが有機ケイ素化合物で表面処理されていない比較例、試料28は揮発性有機ケイ素化合物を含有していない比較例、試料26および27はアミノキシ基以外の加水分解性基を有する有機ケイ素化合物を使用した比較例であり、塗膜形成材を塗布しない試験体も比較例として曝露した。

第 2 表

試料番号	21	22	23 (比較例)	24	25	26 (比較例)	27 (比較例)	28 (比較例)	塗布せず (比較例)
E-1	12.5部	—	—	—	—	—	—	—	—
E-2	—	12.5	—	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	—
E-4	—	—	12.5	—	—	—	—	—	—
MM	—	—	—	10.0	—	—	—	—	—
MD ₂ M	—	—	—	—	10.0	—	—	—	—
D ₂	10.0	10.0	8.0	—	—	6.0	6.0	—	—
$\text{L}[\text{MeBuSiO}]\text{—}[\text{MeSiO}]_n$ ONeEt ₂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	2.0	—
$\text{MeSi}(\text{ON}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Me} \\ \text{Et} \end{smallmatrix})_2$	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—
$\text{MeSi}(\text{OMe})_2$	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—
ヤシレン	—	—	—	—	—	—	—	8.0	—
試料粘度 cP	243	192	374	273	235	385	345	278	—
グレの有無	0.1 mm	無	無	有	無	有	有	無	—
	0.2 mm	無	無	有	無	有	有	無	—
	0.3 mm	無	無	有	無	有	有	無	—
濡れ性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	塗りむらあり	—
顔料分離の有無	無	無	有	無	無	有	有	無	—
塗の有無	有	有	無	有	有	無	無	有	—
汚損状況 (明度値)	屋外曝露前	9.0	9.0	8.5*3)	9.0	9.0	8.5*3)	8.5*3)	9.5
	屋外曝露6ヵ月	8.5	8.5	7.0	8.5	8.5	6.5	6.5	3.5
	12ヵ月	8.5	8.5	5.5	8.5	8.5	5.5	5.0	3.5

注 * 3) 顔料分離のため色むら有り

注 * 4) 塗りむらが著しく外観不良

実施例 3

25℃における粘度が10.000 cStのシラノール末端ポリジメチルシロキサン100部に、ルチル型酸化チタン100部、チタン黄10部、ベンガラ0.05部、カーボンブラック0.025部、群青0.5部を加え、三本ロールにて均質化してカラーマスターバッチを得た。このカラーマスターバッチ50部にS-1を50部および第3炭に示す原材料を加えて試料31～40を得た。これら試料を用いて実施例1と同様の試験を行い、その結果を第3表に併記した。

なお、塗膜形成材を塗布するための試験体は、調製例3で作成した試験体T-1を使用した。また試料38は煙霧質シリカが有機ケイ素化合物で表面処理されていない比較例、試料40は煙霧質シリカを含有しない比較例、試料39は揮発性ケイ素化合物を含有しない比較例であり、塗膜形成材を塗布しない試験体も比較例として添録した。

第 3 表

試 料 番 号	31	32	33	34	35	36	37	38 (比較例)	39 (比較例)	40 (比較例)	塗布せず (比較例)
E-2	6	12.5	20	12.5	15	12.5	12.5	—	12.5	—	—
E-4	—	—	—	—	—	—	—	12.5	—	—	—
D ₄	80	100	150	75	120	100	100	80	—	75	—
キシレン	—	—	—	25	—	—	—	—	80	—	—
* 5)	25	25	25	—	20	12.5	50	20	20	20	—
試料粘度 cP	125	140	98	173	105	170	101	198	145	160	—
ノレの有無	0.2 mm	無	無	無	無	無	無	有	無	有	—
	0.3 mm	無	無	無	無	無	無	有	無	有	—
濡れ性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	塗りむら発生	良好	—
顔料分離の有無	無	無	無	無	無	無	無	有	無	大	—
艶の有無	有	有	有	有	有	有	有	無	有	有	—
耐候状況 (明度値)	屋外曝露前	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5 ^{*6)}	*7)	8.5 ^{*6)}	9.5
	屋外曝露6ヵ月	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	7.0	*7)	7.5	4.0
	屋外・12ヵ月	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	5.5	*7)	6.0	4.0

注 *5) $\begin{array}{c} \text{[Me}_2\text{SiC]}_x\text{[MeSiO]}_y \\ \text{ONeEt}_2 \end{array}$ 60重量%、 $\begin{array}{c} \text{[Me}_2\text{SiO]}_x\text{[MeSiO]}_y \\ \text{ONeEt}_2 \end{array}$ 40重量%の混合物

注 *6) 顔料分離のため色むら有り

注 *7) 塗りむらが著しく外観不良

第 4 表

試 料 番 号		4 1	4 2	4 3	4 4
E - 1		1 2.5	—	1 2.5	—
E - 2		—	1 2.5	—	1 2.5
M M		1 0 0	1 0 0	—	—
D ₄		—	—	1 0 0	1 0 0
$\begin{array}{c} [Me_2SiO]-(MeSiO)_3 \\ \\ ONEt_2 \end{array}$		2 5	2 5	2 5	2 5
試料粘度 cP		1 4 3	1 3 2	1 6 4	1 5 5
ダレの有無	0.2 sec	無	無	無	無
	0.3 sec	無	無	無	無
濡 れ 性		良好	良好	良好	良好
顔料分離の有無		無	無	無	無
飽の有無		有	有	有	有
汚損状況 (明度値)	屋外曝露前	7.5	7.5	7.5	7.5
	屋外曝露 6ヵ月	7.5	7.5	7.5	7.5
	12ヵ月	7.5	7.5	7.5	7.5

実施例 4

25℃における粘度が20,000 cStのシラノール末端ポリジメチルシロキサン100部に、ルチル型酸化チタン100部、チタン黄6部、ベンガラ0.15部、カーボンブラック0.1重量部を加え、三本ロールにて均質化してカラーマスターバッチを得た。このカラーマスターバッチ50部にS-1を50部および第4表に示す原材料を加えて試料41～44を得た。これら試料を用いて実施例1と同様の試験を行い、その結果を第4表に併記した。

なお、塗膜形成材を塗布するための試験体は、調製例4で作成した試験体T-2を使用した。